Profesor
Miguel Zavala

PITAGORAS
ACADEMIA

QUÍMICA

GRUPO PITÁGORAS

ELECTROQUÍMICA

CELDAS

GALVÁNICAS

Electroquímica

- **La electroquímica se ocupa del estudio de la interconversión entre sí de las formas de energía química y eléctrica, así como de las leyes y regularidades involucradas en este proceso.**

Energía eléctrica ⟷ Energía química

ELECTROQUÍMICA – CELDAS ELECTROLÍTICAS Y CELDAS GALVÁNICAS

ELECTROQUÍMICA

PROCESOS ELECTROLÍTICOS

C. Eléctrica → Rx. Redox

PROCESOS GALVÁNICOS

Rx. Redox → C. Eléctrica

Reacciones de oxido-reducción (Reacciones REDOX)

- Son aquellas en las que hay transferencia de electrones y, por lo tanto, se producen cambios en los estados de oxidación

Ejemplo:

$$\overset{0}{Zn}(s) + 2\,H\overset{+1}{\overset{-1}{Cl}}(ac) \rightarrow \overset{0}{H_2}(g) + Zn\overset{+2}{\overset{-1}{Cl_2}}(ac)$$

REDUCCIÓN (Disminuye EO)

OXIDACIÓN (aumenta EO)

Semirreacciones

- La anterior reacción puede decirse que ocurrió así:

proceso de **red**ucción: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

proceso de **ox**idación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

reacción total: $2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2(g)$

La reacción **redox** total la hemos desdoblado en dos **semirreacciones**, que indican dos procesos que han ocurrido simultáneamente: si una especie se reduce, es por que otra se oxida.

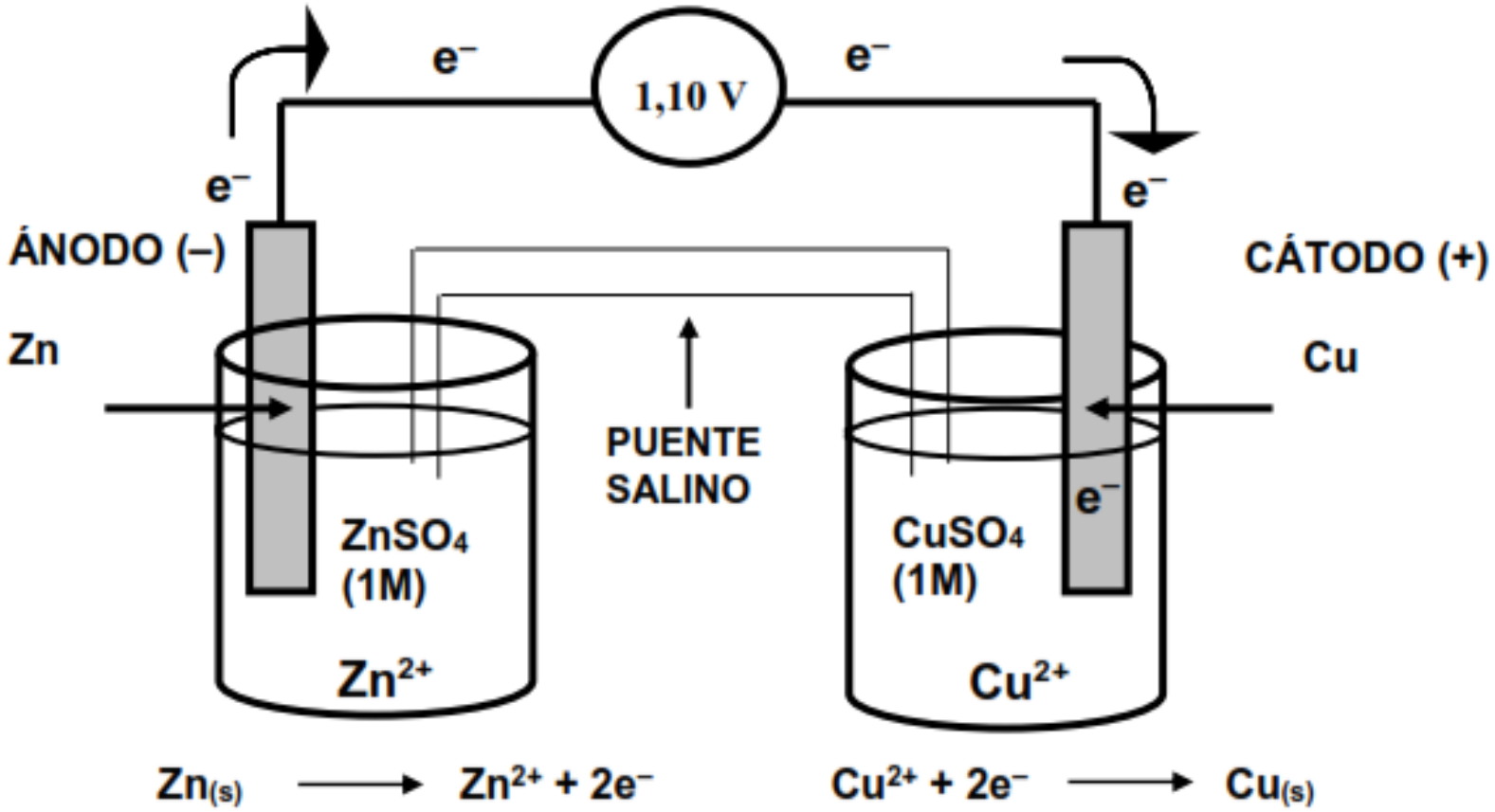
Celdas galvánicas

- Son los dispositivos en los cuales se conectan 2 semipilas de diferente potencial, de modo que generan una corriente eléctrica→ a partir de una reacción química se obtendrá energía eléctrica.

Semiceldas

- Son dispositivos en los cuales podrían ocurrir las semirreacciones. Mantienen en contacto todas las sustancias involucradas en la semirreacción. Siempre requieren un electrodo (conductor eléctrico).

ESQUEMA DE UNA CELDA GALVÁNICA



$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $\qquad$ $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$

La notación convencional para representar las celdas galvánicas o voltaicas es el **diagrama de la celda**. Para la pila de Daniells:

Transferencia de electrones

$$\longrightarrow$$

$$\boxed{Zn_{(s)} \mid Zn^{+2}\,(1M) \quad || \quad Cu^{+2}\,(1\,M) \mid Cu_{(s)}}$$

ANODO (–) **CATODO (+)**

Semicelda de oxidación **Puente salino** **Semicelda de reducción**

Potencial Estándar de oxido-reducción (Eº)

- Mide las diferentes tendencias de las especies químicas a oxidarse o reducirse. Se mide en voltios (V). Se denomina estándar (Eº) si se mide a 25 ºC, 1 atm, 1M.
- Si una especie se oxida → E^o_{ox}
- Si una especie se reduce → E^o_{red}
- Como oxidación y reducción son procesos inversos:

$$E^o_{ox} = - E^o_{red}$$

Ejemplos de E°

- $Cs \rightarrow Cs^+ + e^-$ $E° = +3.02$ V
- Cs / Cs^+ $E° = +3.02$ V
- $E°_{Cs/Cs+} = +3.02$ V

Expresado como oxidación

- $Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$ $E° = -3.02$ V
- Cs^+ / Cs $E° = -3.02$ V
- $E°_{Cs+/Cs} = -3.02$ V

Expresado como reducción

Los valores de E° se encuentran tabulados como potenciales de reducción ($E°_{red}$)

¡cuánto mayor sea el potencial, mayor será la tendencia de la especie a oxidarse o reducirse!

Tabla de Potenciales (Eº)

$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(ac)$	Eº =	+ 2,87 V
$H_2O_2(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$		+ 1,82
$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(ac) + 2H_2O$		+ 1,77
$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O$		+ 1,51
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \rightarrow Au(s)$		+ 1,50
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$		+ 1,33
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$		+ 1,23
$Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$		+ 0,80
$Fe^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac)$		+ 0,77
$MnO_4^-(ac) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$		+ 0,59
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(ac)$		+ 0,40
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$		+ 0,34
$2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$		+ 0,00
$Pb^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$		– 0,13
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$		– 0,25
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$		– 0,31
$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$		– 0,44
$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$		– 0,76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$		– 0,83
$Al^{3+}(ac) + 3e^- \rightarrow Al(s)$		– 1,66
$Mg^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$		– 2,37
$Na^+(ac) + e^- \rightarrow Na(s)$		– 2,71
$Ca^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$		– 2,87
$Ba^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$		– 2,90
$Li^+(ac) + e^- \rightarrow Li(s)$		– 3,05

Uso de la Tabla de potenciales

Al comparar:

$Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$ $E^o = +0{,}80$ V

$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ $E^o = -0{,}76$ V

Ambos son procesos de reducción

Podemos afirmar que la tendencia a la reducción en la plata es mayor que en el cinc, y a vez, que la tendencia a la oxidación del cinc es mayor que el de la plata.

$Ag(s) \rightarrow Ag^+(ac) + e^-$ $E^o = -0{,}80$ V

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$ $E^o = +0{,}76$ V

Ambos son procesos de oxidación

Uso de la Tabla de potenciales

- A condiciones estándar, ¿cuál es mejor oxidante: MnO_4^- o $Cr_2O_7^{2-}$?

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$ $E^o = +1.51$ V

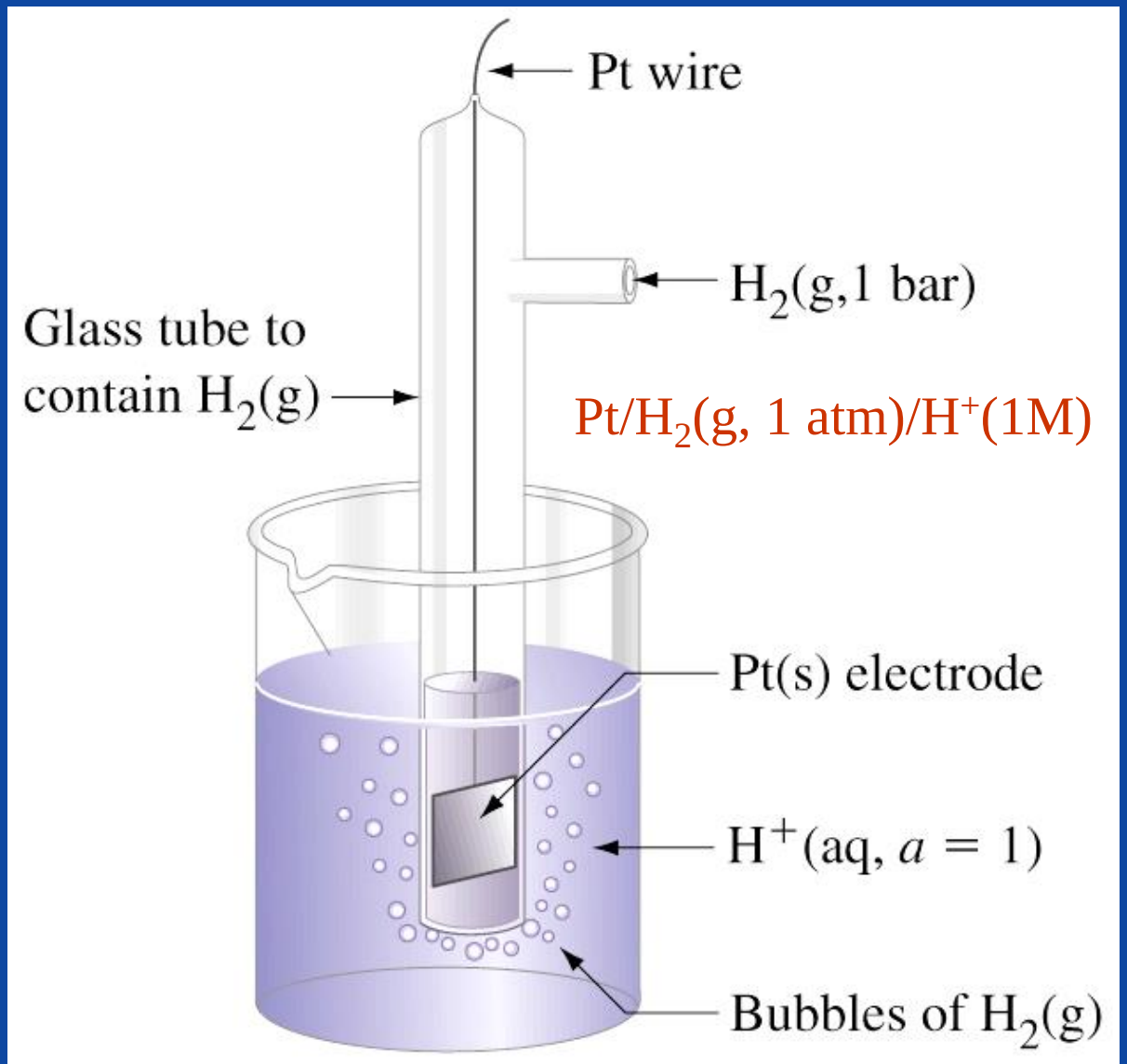
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 5e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^o = +1.33$ V

Un oxidante es la especie que sufre la reducción, por lo que el mejor oxidante será la especie con la mayor tendencia a la reducción: MnO_4^-

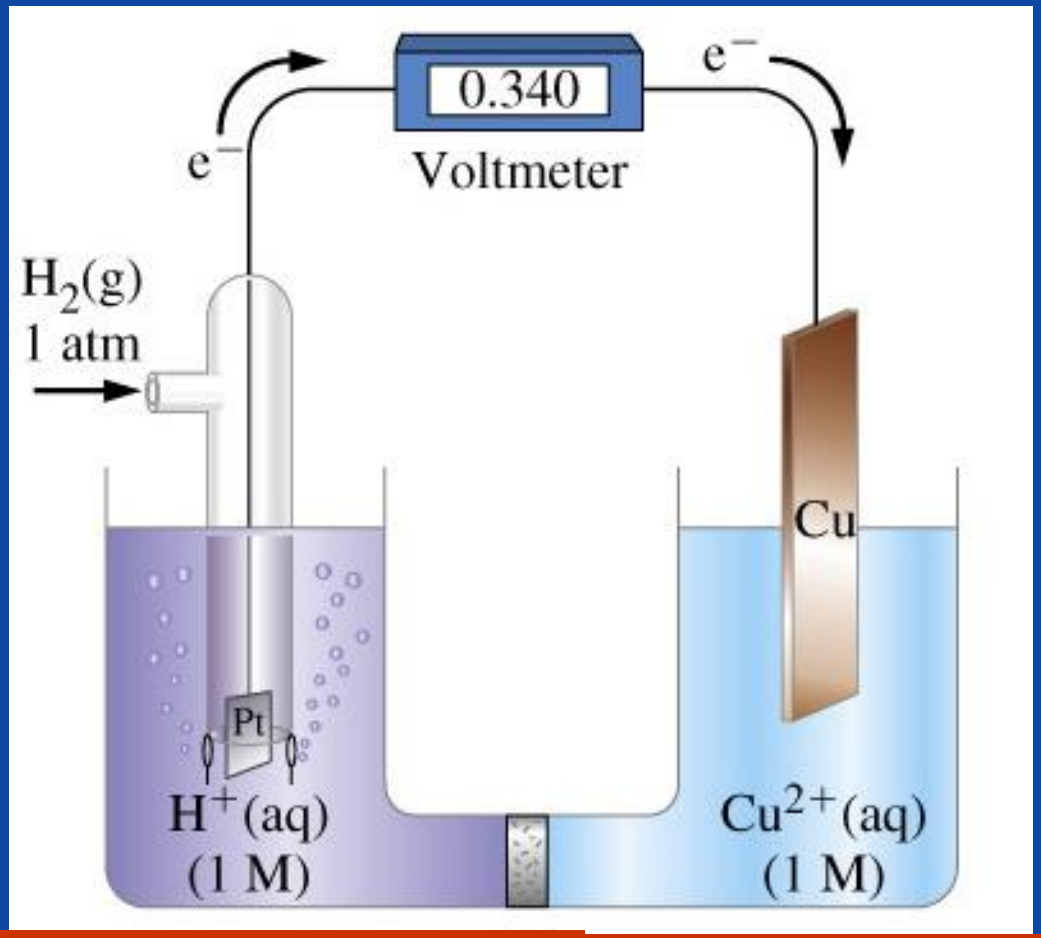
La semicelda patrón de hidrógeno

- No siendo posible determinar de modo de modo absoluto el potencial de un sistema, necesitamos de un patrón de referencia. En el caso de las semiceldas usaremos la de hidrógeno, para la cual, por convención, su potencial es cero.
  - $H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(ac) + 2e^-$ $E^o = 0{,}0$ V
  - $2\ H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $E^o = 0{,}0$ V

La semicelda patrón de hidrógeno



Medida de los E^o_{red}



$H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(ac) + 2e^-$
Oxidación
ánodo

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
Reducción
cátodo

Para medir E^o_{red}, conectamos la semicelda patrón y la semicelda a evaluar. El voltímetro debe ser conectado de modo que la lectura sea siempre positiva; de ese modo la semicelda conectada al extremo negativo del voltímetro es el ANODO. El otro extremo se llama CÁTODO. En este caso la lectura es +0,340 V, y el ánodo resultó ser la semicelda de hidrógeno: el cobre se reduce más fácilmente que el hidrógeno.

Puesto que el potencial del hidrógeno es cero, el voltaje leído solo corresponde al cobre, y por tanto: $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}340$ V.

De ese modo se construye la Tabla de Potenciales.

Celda Zn-Cu

Para esta celda tenemos:

$E^o(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$ V → Se reduce fácilmente!

$E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V → Se oxida fácilmente!

Oxidación → ánodo: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Reducción → cátodo: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

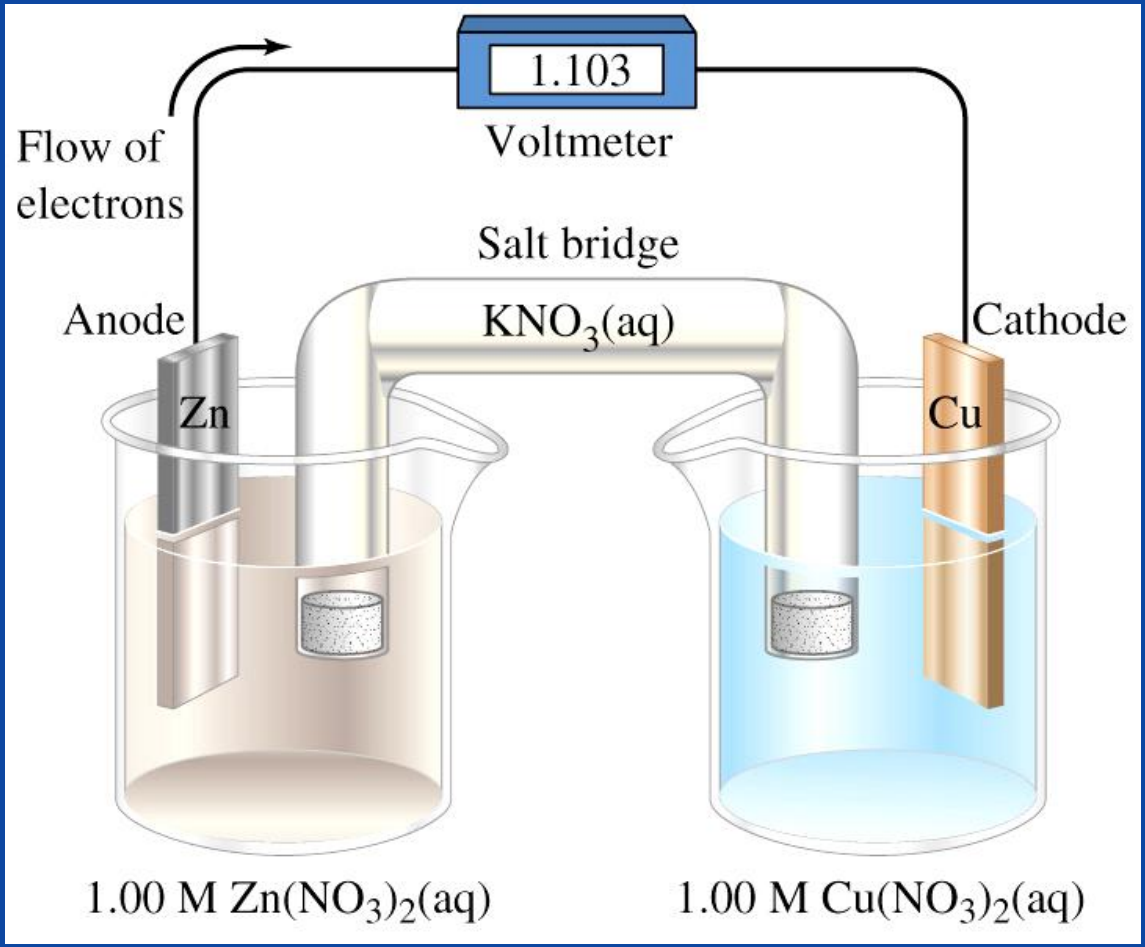
Reacción global: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

Fem de la pila = +0,34 –(-0,76) = + 1,10 V

Representación: $Zn(s)/Zn^{2+}(1M)//Cu^{2+}(1M)/Cu(s)$

Toda reacción espontánea tiene fem positiva !!

Celda Zn-Cu



$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \;\; \| \;\; Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s) \qquad E_{cell} = 1.10\ V$

Espontaneidad de las reacciones redox

Si el potencial calculado para una reacción redox es una cantidad positiva, la reacción será espontánea. Si el potencial calculado es negativo la reacción no será espontánea.

Ej.: ¿ $Ni(s) + Zn^{2+}(1M) \rightarrow Ni^{2+}(1M) + Zn\ (s)$?

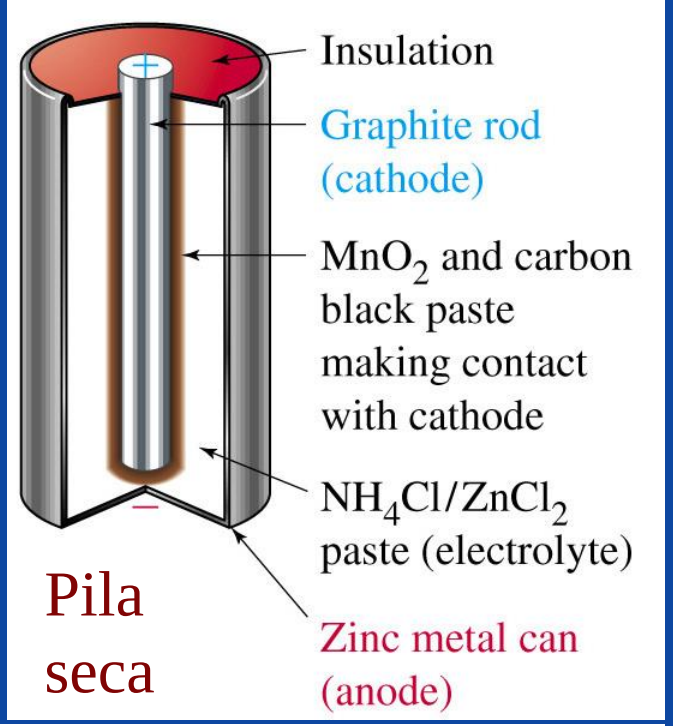
$E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -\ 0{,}236\ V$

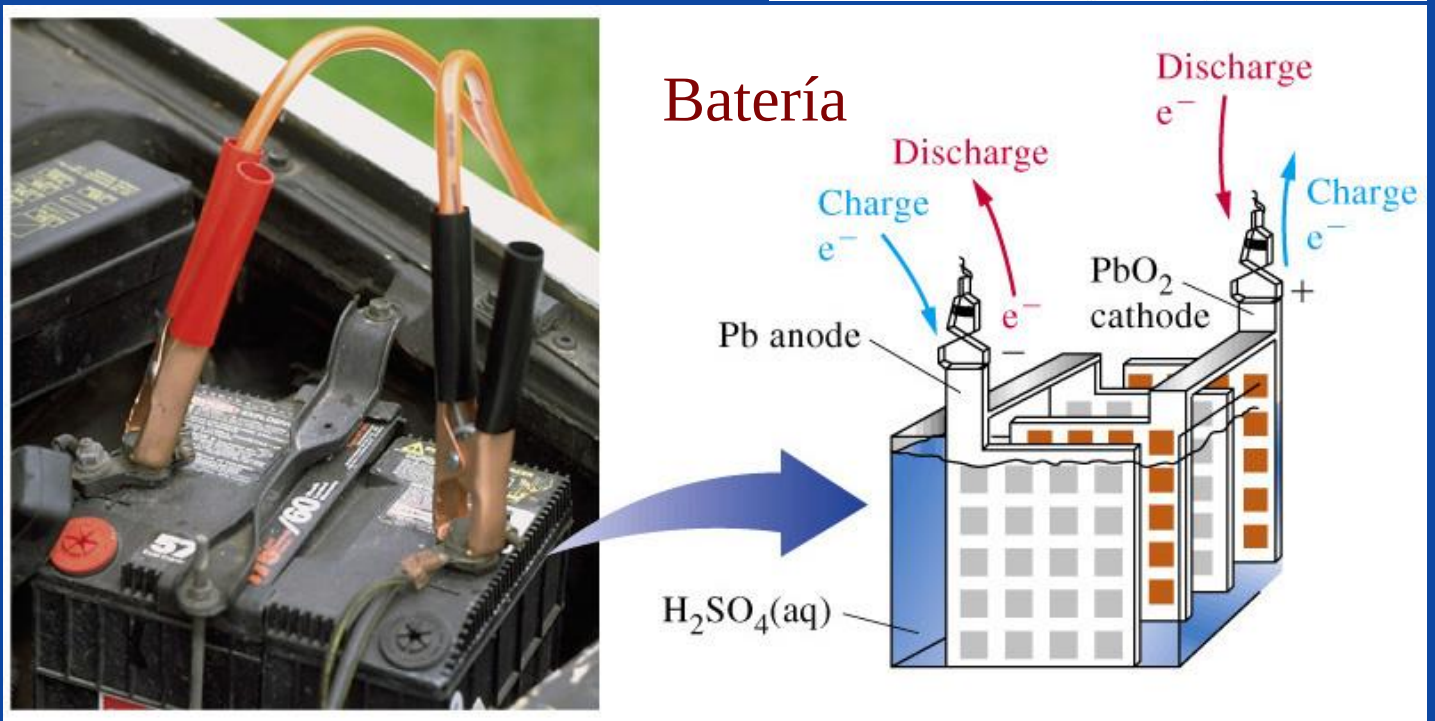
$E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -\ 0{,}762\ V$

$E^{\circ} = E^{\circ}_{red}Zn^{2+} - E^{\circ}_{red}Ni\ + = (-0{,}762) - (-\ 0{,}236) = -\ 0{,}526\ V$

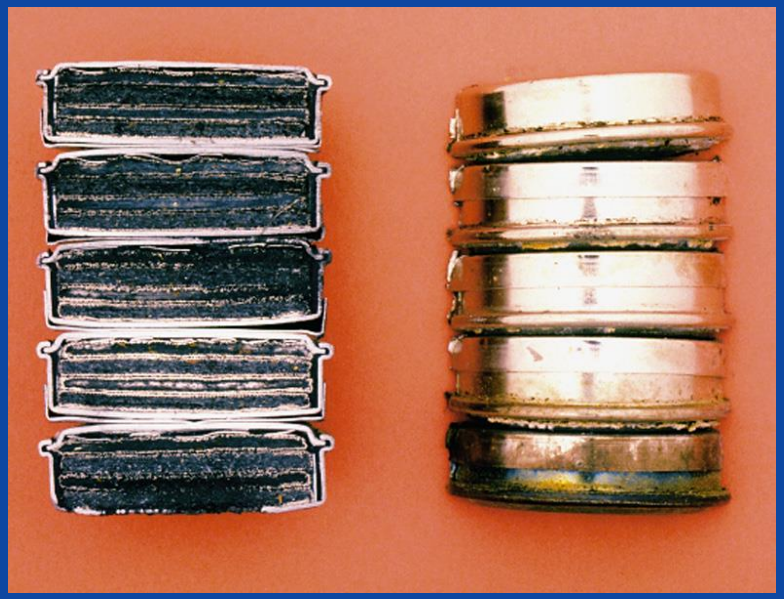
¡La reacción no será espontánea!

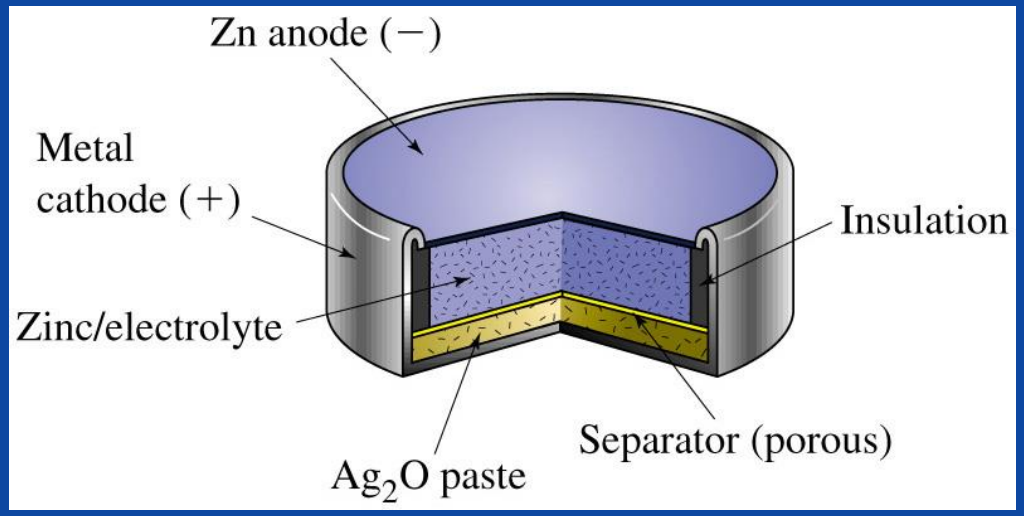
Celda comerciales





Celdas comerciales





Pila Ni-Cd

Pila Ag-Zn

$$Zn(s) + Ag_2O(s) \rightarrow ZnO(s) + 2\,Ag(s) \qquad E_{pila} = 1.8\ V$$

$$Cd(s) + 2\,NiO(OH)(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s)$$

FIN DE LA SESIÓN

PRACTICA Y
APRENDERÁS